

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO
DE HALOFENÓIS E HALOANISÓIS EM PAPEL KRAFT POR MICROEXTRAÇÃO EM
FASE SÓLIDA E CROMATOGRAFIA GASOSA**

RAFAEL DEBASTIANI

FLORIANÓPOLIS-SC

2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

A comissão examinadora abaixo assinada aprova o Trabalho de Conclusão de Curso elaborado pelo acadêmico

Rafael Debastiani

Como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Banca:

Professor Dr. Eduardo Carasek da Rocha– Orientador

Professor Dr. Almir Spinelli

Ms Alexandre L. Parize

Florianópolis, julho de 2005.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À minha Família, pelo apoio e confiança. À minha namorada Josiane, pelo carinho e companheirismo. Aos amigos conquistados na UFSC.

À Unidade Papel da Celulose Irani S/A e seus colaboradores, em especial ao Eng. Gelson De Zorzi pela confiança depositada. Ao Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Atômica da UFSC e seus colaboradores, especialmente ao Prof. Dr. Eduardo Carasek pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
Resumo	viii
Abstract.....	ix
1 Introdução	10
1.1 Generalidades	10
1.2 A Celulose Irani S/A	10
1.2.1 Apresentação	10
1.2.2 Uma Visão do Processo Produtivo.....	10
1.3 Contaminação de Papel Kraft e Reciclado Por Halofenóis e Haloanisóis na Celulose Irani S/A	12
1.3.1 Apresentação do Problema.....	12
1.4 Revisão Bibliográfica de Métodos Analíticos.....	15
1.4.1 Métodos Analíticos Frequentemente Encontrados.....	15
1.4.2 Uso de SPME	16
2 Objetivos	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.1.1 Objetivos Específicos	18
3 Parte Experimental	19
3.1 Instrumentação e Condições Cromatográficas	19
3.2 Procedimentos de SPME	20
3.2.1 Determinação da Melhor Fibra.....	20
3.2.2 Determinação da Concentração de Catalisador.....	20
3.2.3 Determinação do Melhor Volume de Amostra	20

3.2.4	Estudo do Melhor Tempo de Extração.....	21
3.2.5	Estudo do Efeito da Adição de Sal Para Extração no <i>Headspace</i>	21
3.2.6	Estudo da Variação de Temperatura de Extração no <i>Headspace</i>	21
3.2.7	Curva de Calibração	21
3.2.8	Extração dos Analitos da Amostra de Papel Reciclado	22
4	Resultados e Discussão	23
4.1	Reações de Derivatização.....	23
4.2	Separação Cromatográfica.....	24
4.3	Escolha da Melhor Fibra.....	24
4.4	Concentração de Catalisador	25
4.5	Melhor Volume na Extração Direta	26
4.6	Melhor Tempo de Extração	27
4.7	Efeito da Adição de Sal no <i>Headspace</i>	28
4.8	Variação da Temperatura da Amostra Para Extração no <i>Headspace</i>	29
4.9	Curva de Calibração	30
4.10	Resultado da Análise da Amostra de Papel Kraft Reciclado.....	31
5	Conclusão	33
6	Perspectivas Futuras.....	34
6.1	Testes em Papel	34
6.2	Decomposição Fotoquímica dos Halofenóis e Haloanisóis	34
6.2.1	Dehalogenação	35
7	Referências.....	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos seis compostos contaminantes de papel e alimentos	12
Figura 2 - Fibra de sílica para SPME	16
Figura 3 - Sistema de sorção dos analitos	17
Figura 4 - Sistema de desorção dos analitos.....	17
Figura 5 - Reação de derivatização de fenóis na presença de anidrido acético e carbonato ácido de potássio, formando o fenil acetato e liberando ácido acético.....	23
Figura 6 - Cromatograma da mistura dos compostos mostrando antes de 10 minutos de corrida os solventes, e no intervalo de 10 a 30 minutos os seis compostos alvo.....	24
Figura 7 - Estudo comparativo para a seleção da melhor fibra na extração simultânea dos compostos alvo	25
Figura 8 - Estudo a adição de catalisador para a reação de derivatização dos halofenóis em meio básico proporcionado pelo carbonato ácido de potássio, produzindo os halofenil acetatos.	26
Figura 9 - Estudo comparativo na escolha do melhor volume para extração dos analitos na forma direta.....	27
Figura 10 - Estudo da variação do tempo de extração pela quantidade de analitos extraída pela fibra.....	28
Figura 11 - Quadro ilustrando o perfil de concentração dos analitos na fibra com a adição de NaCl de 0,0 M até a saturação em 5,0 M	29
Figura 12 - Quadro indicativo da variação de compostos extraídos com o aumento da temperatura	30
Figura 13 - Cromatograma obtido da extração dos analitos de uma amostra de papel, onde é possível identificar os compostos TCP-Deriv e TBA	32
Figura 14 - Fototransformação de 2-halofenóis em ácido ciclopentadieno carboxílico com formação de HX, onde X representa Flúor, Cloro, Bromo e Iodo.	35
Figura 15 - Produtos da reação do 4-clorofenol com a luz na presença de água, oxigênio e álcool	35

Figura 16 - Alguns produtos da fototransformação do PCP.....	36
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores da curva de calibração dos compostos alvo	31
Tabela 2 - Parâmetros analíticos de mérito obtidos para cada um dos compostos da curva de calibração.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- HS - Headspace
- SPME – Microextração em fase sólida (Solid Phase Microextraction)
- GC – Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography)
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography)
- FID – Detector por ionização em chama (Flame Ionization Detector)
- ECD – Detector por captura de electrons (Electron Capture Detector)
- RSD – Desvio padrão relativo (Relative Standard Deviation)
- UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
- TCP – 2,4,6-triclorofenol
- TCA – 2,4,6-tricloroanisol
- TBP – 2,4,6-tribromofenol
- TBA – 2,4,6-tribromoanisol
- PCP – pentaclorofenol
- PCA – pentacloroanisol
- TCP Deriv – 2,4,6-triclorofenil acetato
- TBP Deriv – 2,4,6-tribromofenil acetato
- PCP Deriv – pentaclorofenil acetato
- PDMS – polidimetilsiloxilano
- PA –poliacrilato
- CW/DVB – carbowax/divinilbenzeno
- CAR/DVB/PDMS – carbowax/divinilbenzeno/polidimetilsiloxilano
- EPA - Environmental Protection Agency
- CLSA – Closed Loop Stripping Analysis

RESUMO

A contaminação de papéis por halofenóis e haloanisóis tem trazido problemas para a indústria de papel, devido ao fato de baixas concentrações destes compostos causarem odor e devido às suas propriedades carcinogênicas. Assim, papéis destinados para embalagens de alimentos devem estar livres deste tipo de produto.

A Microextração em Fase Sólida (SPME) é uma técnica simples e eficiente para a pré-concentração de amostras que elimina o uso de solventes orgânicos e apresenta poucas etapas em seu procedimento. O enfoque deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação destes compostos em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizando o método de SPME seguido por Cromatografia Gasosa e detecção por ionização em chama. O trabalho também consiste na apresentação e estudo de um problema de contaminação de papel por halofenóis e seus respectivos haloanisóis na indústria de fabricação de papéis.

Os resultados obtidos nos procedimentos experimentais se mostraram eficientes para a determinação quantitativa dos compostos alvo em matriz aquosa em limites de quantificação de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para o 2,4,6-triclorofenol, 2,4,6-tricloroanisol e 2,4,6-tribromoanisol; $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para 2,4,6-tribromofenol e pentacloroanisol; e valores de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para o pentaclorofenol. Uma análise qualitativa em papel também foi executada mostrando bons resultados.

Palavras chave: halofenóis, haloanisóis, SPME, Cromatografia Gasosa, contaminação de papel

ABSTRACT

Paper contamination by halophenols and haloanisols has been a hard problem to the Pulp and Paper Industry, due to their low odour-threshold values and carcinogenic properties. Paper used for food packaging should be free of these kinds of products.

Solid Phase Microextraction is a simple and easy handling technique to sample pre-concentration avoiding the solvent uses, working out with few preparation steps. This work presents the development of an analytical methodology for determination of related compounds using SPME followed by Gas Chromatography coupled to flame ionization detection. This work also deals with the presentation and study of paper contamination by haloanisols and their parent halophenols in the Pulp and Paper Industry.

The obtained results in the experimental procedures were efficient to the quantitative determination of the target compounds in water samples at quantification limits of $1 \mu\text{g L}^{-1}$ to 2,4,6-trichlorophenol, 2,4,6-trichloroanisole and 2,4,6-tribromoanisole; $5 \mu\text{g L}^{-1}$ to 2,4,6-tribromophenol; and values of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ to pentachlorophenol. A qualitative paper analysis was also performed showing good results.

Key-words: halophenols, haloanisoles, SPME, Gas Chromatography, paper contamination

1 INTRODUÇÃO

1.1 GENERALIDADES

As indústrias papeleras vivem atualmente uma verdadeira corrida em busca do aprimoramento de seus métodos, processos, equipamentos e profissionais, com o intuito de fornecer produtos de alto nível em todos os segmentos de mercado em que atuam. A gama de papéis produzidos é imensa e requer das empresas muita flexibilidade e preparo para se manterem no competitivo mercado.

O objetivo de garantir ao cliente um produto de qualidade pelo menor preço faz com que as empresas invistam em estudo de novas matérias-primas e insumos.

Com o desenvolvimento dos métodos de análise em Química Analítica, o uso de metodologias analíticas modernas introduziu no mercado mais um conceito de qualidade, o conceito de produtos manufaturados livres de contaminantes tóxicos. As técnicas de química analítica corrente nos laboratórios permitem a análise de compostos em níveis extremamente baixos, da ordem de partes por bilhão e partes por trilhão.

1.2 A CELULOSE IRANI S/A

1.2.1 APRESENTAÇÃO

Localizada no Município de Vargem Bonita, Oeste do Estado de Santa Catarina, a Celulose Irani S.A. é uma empresa integrada, da semente à embalagem, sendo que todo o processo produtivo passa por um rígido controle de qualidade. Fundada em 1941, a companhia tem como marca o cuidado com o Meio-Ambiente.

1.2.2 UMA VISÃO DO PROCESSO PRODUTIVO

A Celulose Irani S/A produz papel Kraft Pardo, não sendo produtora de papéis branqueados.

O processo de produção de papel na Celulose Irani S/A, é baseado em três fontes principais de fibra celulósica; a fibra obtida pelo processo de polpação químico-mecânica, a fibra obtida pelo processo de cozimento Kraft e a fibra recuperada de papel de reciclo.

O processo químico-mecânico é um processo onde as toras de madeira são preparadas para receber o cozimento com NaOH e enxofre sob alta temperatura e pressão. Posteriormente, estas são desfibradas em um desfibrador mecânico, a fibra obtida é lavada e preparada para a produção de papel.

O processo de produção de pasta Kraft tem os mesmos princípios químicos do processo de cozimento da pasta químico-mecânica. Para este tipo de pasta celulósica, a madeira de pinus é picada em cavacos. Depois desta etapa os cavacos são cozidos em um digestor a alta temperatura e pressão também na presença de NaOH e enxofre. Quando completado o processo de cozimento, os cavacos são enviados para o tanque de expansão, que é um tanque onde a diminuição brusca de pressão permite a liberação da fibra de celulose dos cavacos de madeira. Do tanque de expansão, a fibra é encaminhada para a lavagem, onde esta é lavada com água para a retirada do licor de cozimento. Passada esta etapa, a fibra entra no processo de depuração para a eliminação dos rejeitos presentes. Todo o licor retorna no processo produtivo depois de passar pela recuperação, que é um processo de reciclo de químicos envolvendo reações de calcinação e reações de dupla troca na recuperação do NaOH e enxofre utilizado.

O processo de obtenção da fibra recuperada envolve apenas a desagregação do papel na presença de água quente e agitação. A etapa importante deste processo é a limpeza da pasta. O papel que origina esta pasta tem as mais diferentes proveniências contendo inúmeros tipos de materiais como plástico, madeira, fios metálicos entre outras impurezas que são mecanicamente removidas no processo produtivo.

Os três tipos de pasta passam pelo processo de preparação de massa, onde se obtém a receita do papel desejado com as respectivas porcentagens de cada tipo de fibra.

Quando preparadas as receitas do tipo de papel desejado, a suspensão de celulose em água é enviada para a Máquina de Papel, onde por complexo processo de diluição, filtração, secagem e adição de produtos químicos a folha de papel é produzida.

1.3 CONTAMINAÇÃO DE PAPEL KRAFT E RECICLADO POR HALOFENÓIS E HALOANISÓIS NA CELULOSE IRANI S/A

Preocupada com o fornecimento de produtos de qualidade, a Celulose Irani S/A iniciou um estudo em conjunto com a Universidade Federal de Santa Maria para identificar contaminantes organohalogenados em papel.

Análises executadas pela Universidade Federal de Santa Maria indicaram a presença de halofenóis e haloanisóis no papel produzido em níveis baixos, da ordem de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Depois do estudo realizado pela Universidade Federal de Santa Maria, chegou-se à conclusão de que a fonte de contaminação é externa à fábrica, visto que não são encontrados os contaminantes no processo de obtenção de pasta celulósica a partir de fibra virgem.

Os halofenóis são altamente tóxicos, pobremente degradáveis, carcinogênicos e persistentes no ambiente (1). Isto é um dos motivos pelo qual a Celulose Irani S/A pretende monitorar o processo produtivo, visando produzir papéis livres deste tipo de contaminante.

1.3.1 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

Alguns dos papéis produzidos pela Celulose Irani S/A vêm sendo contaminados por vários tipos de halofenóis e haloanisóis, sendo seis compostos os mais problemáticos: 2,4,6-tricloroanisol; pentacloroanisol; 2,4,6-tribromoanisol; 2,4,6-triclorofenol; pentaclorofenol e 2,4,6-tribromofenol. Na figura 1, temos a respectiva estrutura de cada composto.

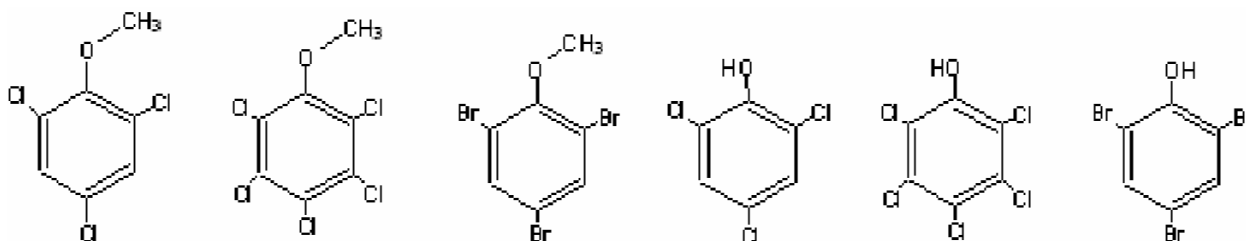


Figura 1 - Estrutura química dos seis compostos contaminantes de papel e alimentos

Atualmente, a atitude dos consumidores favorece o reciclo de fibras celulósicas. A razão para isso é principalmente a necessidade de diminuir o desperdício e a reduzir o consumo de madeira. Na Europa, a eficiência da coleta de papel para reciclo está em torno de 40%. As principais fontes são a indústrias de papel (35%), outras indústrias (30%) e papéis coletados em residências nas cidades (15%). Os materiais coletados consistem em jornais,

revistas, caixas de leite e suco, papelão e outros papéis em menores quantidades. A segurança no uso de fibras recicladas para embalagem de alimentos é atualmente um tópico de debates. Até agora, os riscos associados têm sido atribuídos aos metais pesados e aos compostos organoclorados que podem estar presentes em papel (2).

Mau odor em alimentos é a maior causa de rejeição de alguns produtos e, conseqüentemente, é de grande preocupação para o fabricante de alimentos este tipo de problema. Muitos problemas podem surgir devido à ação microbiológica com os componentes dos alimentos produzindo compostos com mau odor ou estes compostos podem ser transportados pela água, ar ou embalagens. Problemas com mau odor, freqüentemente são detectados depois de reclamações de consumidores. Na indústria moderna, com produção em grande escala e a larga distribuição de produtos, pode significar que um problema de contaminação tenha grande repercussão. Em muitos casos, contudo, a natureza dos produtos ainda não foi relatada na literatura científica, ou em revistas comerciais, e também por que muitas companhias não têm o interesse de direcionar a atenção para a ocorrência deste tipo de problema em seus produtos. Os produtos responsáveis pelo mau odor geralmente são encontrados em concentrações menores do que $1\mu\text{g kg}^{-1}$, e são problemáticos devido ao seu baixo odor limite. Nesta concentração 1 mg do composto é suficiente para contaminar 1 tonelada de alimento ou outro material (3).

Nos últimos 40 anos muitos produtos químicos sintéticos foram introduzidos no meio ambiente, e muitos destes resultaram em contaminação indireta de alimentos (3). Os compostos fenólicos estão presentes no ambiente aquático como resultado das suas aplicações industriais. O fenol é gerado a partir da degradação da lignina na produção de papel. Devido às suas indesejáveis propriedades organolépticas, os fenóis foram incluídos na lista dos principais poluentes pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana, EPA (Methods 604, 625, and 8041) (4).

Estes compostos podem ocorrer durante o processo, embalagem e distribuição e ainda podem ser produtos da ação microbiológica em compostos naturais ou sintéticos. Muitos desinfetantes são misturas de fenóis, incluindo xilenóis clorados. Os compostos ativos em muitos fungicidas e algicidas são clorofenóis. Preservativos de madeira são geralmente à base de clorofenóis, e esta madeira em contato com alimentos pode transferir estes compostos para os alimentos. Há muitos exemplos de papelão e pallets de madeira como fonte de clorofenóis. Papelão e papel produzido a partir de papel reciclado freqüentemente contêm altos níveis de

clorofenóis, e o uso deste tipo de material para embalagem direta de alimentos deve ser evitado (5).

Outra fonte de contaminação com halofenóis é a reação de cloro com fenol que prontamente resulta no composto 2,4,6-triclorofenol, sendo que as possíveis fontes de cloro são águas tratadas e agentes esterilizantes à base de cloro; fontes de fenóis podem ser plásticos, resinas e tintas. As tintas à base de fenol, utilizadas como proteções em tanques de água, podem servir como fonte de fenóis. Os clorofenóis formados no branqueamento do papel durante a sua fabricação podem permanecer no papel e nos efluentes da fábrica. Para a bromação de compostos, fontes de bromo podem ser oriundas de traços de brometos ou de sistemas de refrigeração (5).

Os halofenóis são potentes o suficiente para causar cheiros de desinfetantes em concentrações em níveis menores do que $1 \mu\text{g L}^{-1}$, mas muitos fungos convertem estes halofenóis nos seus correspondentes haloanisóis, que tem odor limite centenas de vezes menor do que os halofenóis, sendo detectados pelo olfato humano em concentrações em níveis de até 30 ng L^{-1} . Embalagens são uma das fontes responsáveis mais freqüentes para mau odor em alimentos. Em muitos casos, envolvem a transferência de solventes residuais utilizados na preparação das embalagens, do maquinário de produção, e mesmo das tintas utilizadas na impressão. O uso de desinfetantes e outros produtos químicos precisa ser rigorosamente controlado em um processo industrial (5).

O fungo xenofílico *Paecilomyces variotii* pode converter quantitativamente o fungicida 2,4,6-tribromofenol (TBP) no metabólito odoroso 2,4,6-tribromoanisol (TBA); depois de 6 semanas a conversão é completa. O TBP é prontamente formado em água contendo cloro e bromo. Industrialmente, derivados sintéticos de bromofenóis, em particular o TBP, foram amplamente recomendados como agente anti-chamas em laminados com resinas e fungicidas em geral para uso em couros, têxteis, tintas, plásticos, polpa celulósica e papel (4). Outros estudos também apontam o uso de halofenóis nestes produtos, também afirmam que é possível a conversão do TBP para o TBA por um fungo presente em papelão (3,5).

Problemas associados com embalagens são os cloroanisóis, (provenientes da ação de um fungo sobre fenóis), encontrados como contaminantes em madeira, papelão, fibra celulósica e papel. Estudos afirmam que não existe solução para um produto que tenha sido contaminado, sendo a única solução a prevenção do acidente de uma contaminação (3).

Fungos encontrados no chão de *containers* são capazes de metilar o 2,4,6-triclorofenol (TCP) para formar o 2,4,6-tricloroanisol (TCA). O 2,4,6-tricloroanisol foi encontrado também em vinhos e cafés brasileiros. Outros estudos mostraram que a incubação de determinados fungos em meio sintético contendo hipoclorito de sódio produz quantidades consideráveis de 2,4,6-tricloroanisol. (6)

Grande cuidado tem que ser tomado para minimizar o risco de contaminação durante o transporte. A qualidade da água utilizada em um processo produtivo deve ser estritamente controlada. A quantidade de composto é extremamente pequena, mas as consequências financeiras podem ser enormes. (3)

1.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE MÉTODOS ANALÍTICOS

1.4.1 MÉTODOS ANALÍTICOS FREQUENTEMENTE ENCONTRADOS

O desenvolvimento de tecnologias de preparação de amostra em química analítica tem permitido a detecção de compostos químicos em níveis extremamente baixos. Para determinação dos compostos-alvo deste estudo, em baixos níveis de concentração, várias técnicas estão disponíveis atualmente.

Para a análise de haloanisóis em água, métodos de preparo de amostra como Closed Loop Stripping Analysis (CLSA), Técnica de Purge and Trap, Extração por Destilação à Vapor, Extração Líquido-Líquido ou Microextração já foram aplicados. (7)

CLSA, a técnica mais largamente usada, é vantajosa por possuir baixos limites de detecção – que é bom - mas consome muito tempo, é extensivamente trabalhosa e não permite análise de halofenóis. Para estes últimos analitos a Extração Líquido-Líquido e a Extração em Fase Sólida já foram testados, porém estes métodos não mostram linearidade e sensibilidade satisfatórias (7). A Extração Líquido-Líquido requer extensivos procedimentos de limpeza da amostra, e demanda muito tempo de manipulação da amostra, envolve o uso de solventes tóxicos, que são indesejáveis para a saúde e por razões de descarte ambiental. O risco de perda de amostra aumenta com cada etapa utilizada no processo de extração, resultando em rendimentos que variam largamente entre 40 a 89%. (8)

Muitos métodos de determinação são baseados primordialmente em técnicas cromatográficas incluindo Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Cromatografia Gasosa (GC) e eletroforese capilar. Contudo a validação de análises para elementos traço depende de uma boa amostragem e procedimentos de pré-concentração.(8)

1.4.2 USO DE SPME

Desenvolvida por Pawliszyn e colaboradores no início dos anos 90, a Microextração em Fase Sólida - SPME - se tornou uma técnica muito utilizada para análise de água e análises ambientais devido à sua rapidez, sensibilidade e simplicidade de automação (7).

A técnica de extração por SPME é amplamente aplicada na determinação e quantificação de compostos em água como haloanisóis e halofenóis (7). Nesta técnica, fibras de sílica são utilizadas para extrair analitos de amostras líquidas e gasosas. Depois da extração as fibras são transferidas diretamente para o injetor de um Cromatógrafo Gasoso, onde os analitos são termicamente desorvidos e subsequentemente separados e quantificados. Esta técnica é simples e não requer o uso de solventes na preparação da amostra. Este processo é significativamente mais simples do que as técnicas convencionais, reduzindo potencialmente a perda de analitos no processo de extração (8).

O sistema de análise utilizando SPME trabalha com uma fibra de sílica recoberta com um fino filme de material sorbente, conforme o desenho da figura 2. A fibra é acondicionada no interior de um pequeno tubo metálico, que tem a função de protegê-la, visto que esta é muito frágil.



Figura 2 - Fibra de sílica para SPME

A figura 3 mostra o princípio do método de análise: a fibra recolhida no interior do tubo protetor, em uma primeira etapa, perfura um septo de borracha e é inserida em um frasco de vidro contendo a amostra com os analitos de interesse; na segunda etapa, a fibra é retirada da agulha protetora e exposta ao contato com o líquido ou *headspace* da amostra; em uma terceira etapa, a fibra é deixada em contato com a amostra para que ocorra equilíbrio dos

analitos entre a amostra e a fibra extratora e, finalmente, na quarta e última etapa, a fibra é protegida dentro da agulha e retirada do frasco contendo a amostra.

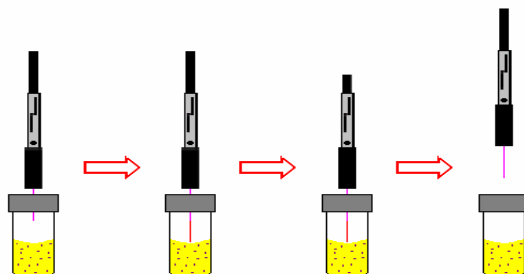


Figura 3 - Sistema de sorção dos analitos

Na figura 4, temos uma ilustração do processo de desorção dos analitos no injetor do GC: a fibra depois de passar pelo processo de sorção dos analitos é levada ao injetor do GC; no injetor a alta temperatura os analitos são desorvidos termicamente; na segunda etapa, o gás de arraste carrega os analitos para o interior da coluna, onde ocorrerá a separação e posteriormente a quantificação.

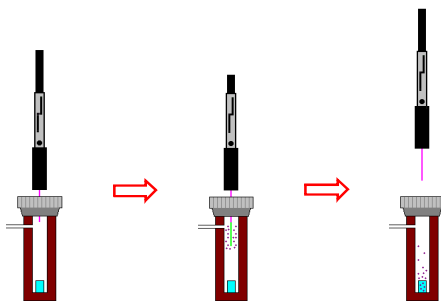


Figura 4 - Sistema de desorção dos analitos

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver metodologia analítica baseada em Microextração em Fase Sólida para determinar os níveis de contaminação por halofenóis e haloanisóis do papel Kraft e papel reciclado produzido pela Celulose Irani S/A.

2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar simultaneamente os seis contaminantes em papel em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizando SPME-GC-FID.
- Otimizar as condições para a extração dos compostos, tais como a melhor fibra, concentração de catalisador, melhor volume de amostra, uso da adição de sal, extração direta ou no *headspace* da amostra e tempo de extração.
- Determinação do limite de detecção e limite de quantificação da metodologia adotada.
- Construção de curvas de calibração.
- Determinar o nível de contaminação de amostras de papéis provenientes da Celulose Irani S/A qualitativamente e quantitativamente.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Os padrões 2,4,6-triclorofenol; 2,4,6-tricloroanisol; 2,4,6-tribromofenol; pentaclorofenol e pentacloroanisol foram obtidos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, EUA) e 2,4,6-tribromoanisol da Fluka (Buchs, Suíça). Acetona grau HPLC foi comprada da Tedia (Fairfield, OH, EUA). As fibras de PDMS 100 μm , PA 85 μm , CW/DVB 65 μm e CAR/PDMS/DVB 50/30 μm foram compradas da Supelco (Bellefonte, PA, EUA). KHCO_3 foi comprado da Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Alemanha). O anidrido acético foi comprado da Merck (Darmstadt, Alemanha). A água destilada utilizada foi obtida pelo sistema Büchi Fontavapor 280 (Schweiz, Suíça). Os frascos utilizados foram comprados da Supelco (Bellefonte, PA, EUA). O detergente neutro foi comprado da Merck (Darmstadt, Alemanha).

Toda a vidraria, antes de ser utilizada nos experimentos passou um processo de limpeza, sendo imersa durante 24 horas em detergente neutro Merck 2%, 1 hora em banho de ultrassom, 10 a 24 horas em solução de HNO_3 10%, rinsada com água destilada, secada em estufa a 105°C por no mínimo 1 hora e, finalmente, rinsada com MeOH para a remoção de orgânicos.

As soluções padrão individuais dos seis compostos foram preparadas por peso utilizando acetona como solvente (2000 mg L^{-1}). Soluções estoques foram preparadas por diluição dos compostos em acetona Grau HPLC.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As análises foram feitas em um Cromatógrafo a Gás da Shimadzu modelo GC-14B, contendo um sistema de detecção FID (detector por ionização em chama). Uma coluna DB-5, levemente polar, com 30m x 0,32mm diâmetro interno e 0,25 μm de espessura foi utilizada para a separação cromatográfica. O gás de arraste foi o N_2 e a vazão de 1,0 mL min^{-1} . A temperatura do injetor foi mantida a 270 °C. O programa de temperatura do forno foi de 80 °C por 1 min, rampa de 4 °C min^{-1} até 160 °C, mantida por 3 min, aquecimento de 4 °C min^{-1} até 220 °C. Então, nova taxa de aquecimento de 40 °C min^{-1} até 280°C. A temperatura do detector foi mantida em 280 °C.

3.2 PROCEDIMENTOS DE SPME

Antes de iniciar os testes de extração, todas as fibras foram condicionadas pelo tempo e temperatura recomendados pelo fabricante.

3.2.1 DETERMINAÇÃO DA MELHOR FIBRA

Os testes para a determinação da melhor fibra para a extração direta dos compostos foram realizados com soluções dos analitos de concentração igual a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ derivatizadas com anidrido acético na presença de KHCO_3 .

Executou-se com cada fibra extrações em triplicata da solução dos compostos de interesse. Foram estudadas as fibras de PDMS, PA, CW/DVB e CAR/DVB/PDMS.

3.2.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR

Para a determinação da melhor concentração de catalisador com a fibra de CAR/PDMS/DVB (a qual foi escolhida em função do estudo anterior) na extração direta, o KHCO_3 foi secado por 60 min na estufa a temperatura de 105°C . O experimento foi executado variando a massa de KHCO_3 em um volume fixo de 30 mL de amostra de concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada analito. As massas adicionadas no volume de 30 mL foram 10 mg, 30 mg, 50 mg, 100 mg, 250 mg, 500 mg, 1000 mg e 1800 mg. O tempo de extração foi de 30 min.

3.2.3 DETERMINAÇÃO DO MELHOR VOLUME DE AMOSTRA

Os volumes de amostras estudados foram de 15 mL, 20 mL, 25 mL e 30 mL em um frasco de vidro com septo de borracha de volume igual a 40 mL. A fibra de CAR/PDMS/DVB foi posicionada no *headspace* da amostra por 30 min. As condições de concentração dos analitos e derivatização foram mantidas como nos experimentos anteriores.

3.2.4 ESTUDO DO MELHOR TEMPO DE EXTRAÇÃO

No estudo do melhor tempo de extração dos analitos, variou-se o tempo de extração em 10 min, 20 min, 40 min, 60 min, 90 min e 180 min; mantendo-se as outras condições constantes. As extrações foram feitas no modo direto, ou seja, a fibra de SPME foi colocada em contato direto com a amostra.

3.2.5 ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE SAL PARA EXTRAÇÃO NO *HEADSPACE*

Para este estudo, valores de concentração dos analitos, volume de amostra e condições de derivatização foram utilizados conforme otimizações anteriores. O NaCl foi secado na estufa a 105 °C por 60 min. Foram estudadas soluções de concentração 0,0 mol L⁻¹, 1,0 mol L⁻¹, 2,0 mol L⁻¹, 3,5 mol L⁻¹ e 5,0 mol L⁻¹ de NaCl.

3.2.6 ESTUDO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DE EXTRAÇÃO NO *HEADSPACE*

Neste estudo foram feitos experimentos utilizando um Banho Termostatizado da MicroQuímica, modelo MQBTC-99-20 para controle de temperatura do sistema estudado. As temperaturas estudadas foram 25 °C; 40 °C; 50 °C; 60 °C; 70 °C e 80 °C. Como nos outros experimentos, foram mantidas as condições de concentração e de derivatização.

3.2.7 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a construção da curva de calibração, foram preparadas soluções dos compostos de interesse nas seguintes concentrações: 1, 5, 10, 25, 50, 100 e 250 µg L⁻¹ e realizadas extrações com SPME nas melhores condições otimizadas anteriormente: melhor fibra (CAR/PDMS/DVB), massa de catalisador (7,3 g), temperatura da amostra (65 °C), volume de amostra (25 mL), concentração de NaCl (5,0 mol L⁻¹), modo de extração (*headspace* da amostra) e tempo de extração (60 min). O modo de extração escolhido foi o de expor a fibra de SPME no *headspace* da amostra, devido à possibilidade da solução aquosa proveniente do contato com as amostras de papel apresentar grandes quantidades de possíveis interferentes.

3.2.8 EXTRAÇÃO DOS ANALITOS DA AMOSTRA DE PAPEL RECICLADO

Para qualificar os contaminantes em papel, uma amostra de papel reciclado da Celulose Irani S/A foi cortada em pequenos pedaços e posteriormente pesada. A massa de papel utilizada no experimento foi de 8,51 g. Preparou-se 250 mL uma solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹, utilizando como co-solvente acetona a 4% em volume, e adicionou-se em três porções sobre a massa de papel picado. O sistema foi homogeneizado com um bastão de vidro, e a fase líquida foi cuidadosamente transferida para um balão. Depois desta etapa, adicionou-se 5 mL de anidrido acético no volume de líquido obtido da extração do papel. O volume obtido no balão foi centrifugado para permitir a separação das fibras de celulose da fase líquida contendo acetona, NaOH, água e os analitos. Toda a fase líquida obtida na centrifugação foi transferida para um balão volumétrico e o volume foi completado para fins de cálculo. Alíquotas de 25 mL desta solução foram submetidas às condições de extração com fibras de SPME otimizadas anteriormente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar o trabalho de desenvolvimento da metodologia analítica, foram escolhidas as condições cromatográficas como temperatura do injetor, temperatura do detector e rampa de temperatura da coluna, conforme descrito por Malleret e colaboradores.

4.1 REAÇÕES DE DERIVATIZAÇÃO

Malleret e colaboradores determinaram quatro dos seis compostos da nossa lista sem a etapa de derivatização, para isto foi necessário baixar o pH da amostra para 2,6; este procedimento diminui a vida útil da fibra de SPME, utilizando o modo de extração direta na amostra, quando a fibra entra em contato com a solução contendo os analitos. Lee e colaboradores analisam 2 dos compostos da nossa lista em pH = 1,0.

Os compostos derivatizados apresentam menor interação com a coluna, o que permite uma melhor leitura do equipamento. O procedimento de derivatização dos fenóis para análise por SPME-GC-FID foi seguido conforme descrito por Caramão e colaboradores, e está representado na figura 5.

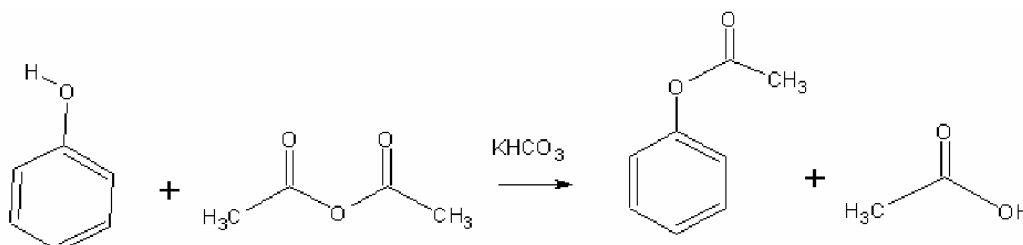


Figura 5 - Reação de derivatização de fenóis na presença de anidrido acético e carbonato ácido de potássio, formando o fenil acetato e liberando ácido acético

A reação ocorre no meio alcalino promovido pelo íon carbonato. O fenol ataca o grupo carbonila do anidrido acético formando o fenil acetato e liberando ácido acético. O ácido acético é deprotonado, permanecendo no meio como acetato.

4.2 SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Na figura 6 é apresentado um cromatograma obtido para a separação dos seis compostos estudados. As estruturas ilustram os compostos eluídos em seus respectivos tempos de retenção.

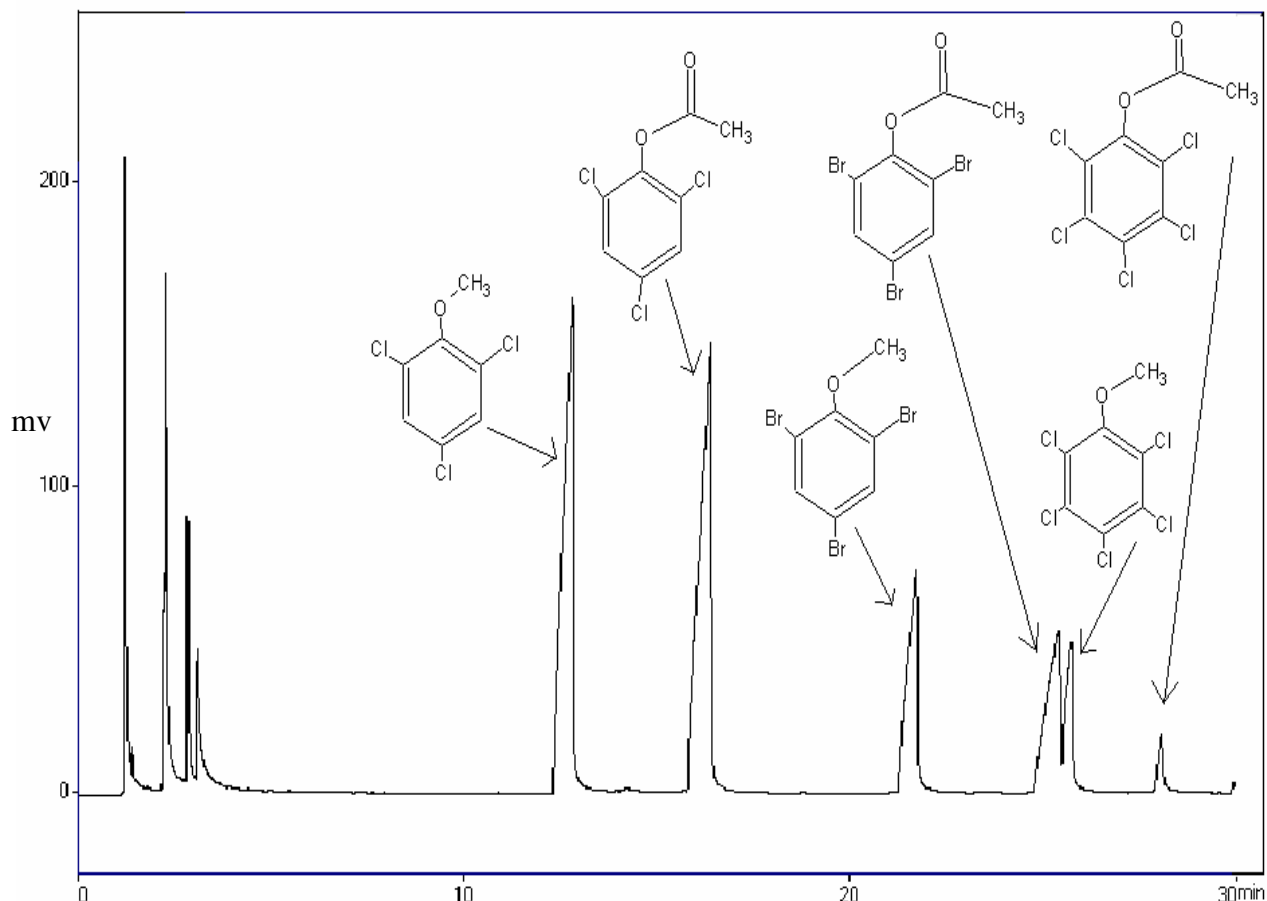


Figura 6 - Cromatograma da mistura dos compostos mostrando antes de 10 minutos de corrida os solventes, e no intervalo de 10 a 30 minutos os seis compostos alvo

4.3 ESCOLHA DA MELHOR FIBRA

As eficiências na extração dos halofenil acetatos e halanisóis foram avaliadas usando fibras de SPME com diferentes fases estacionárias. Entre as fibras comercialmente disponíveis para GC foram testadas as de PDMS, PA, CW-DVB e CAR-PDMS-DVB. Prévios estudos demonstraram que a fibra de PA é apropriada para halofenóis, mas não para haloanisóis; a fibra de PDMS é apropriada para haloanisóis, mas não para halofenóis (7).

Desta forma realizamos o estudo para determinar qual a melhor fibra para a extração dos haloanisóis e halofenil acetatos contidos em uma mesma solução. A Figura 7 apresenta a eficiência de extração obtida para cada fibra.

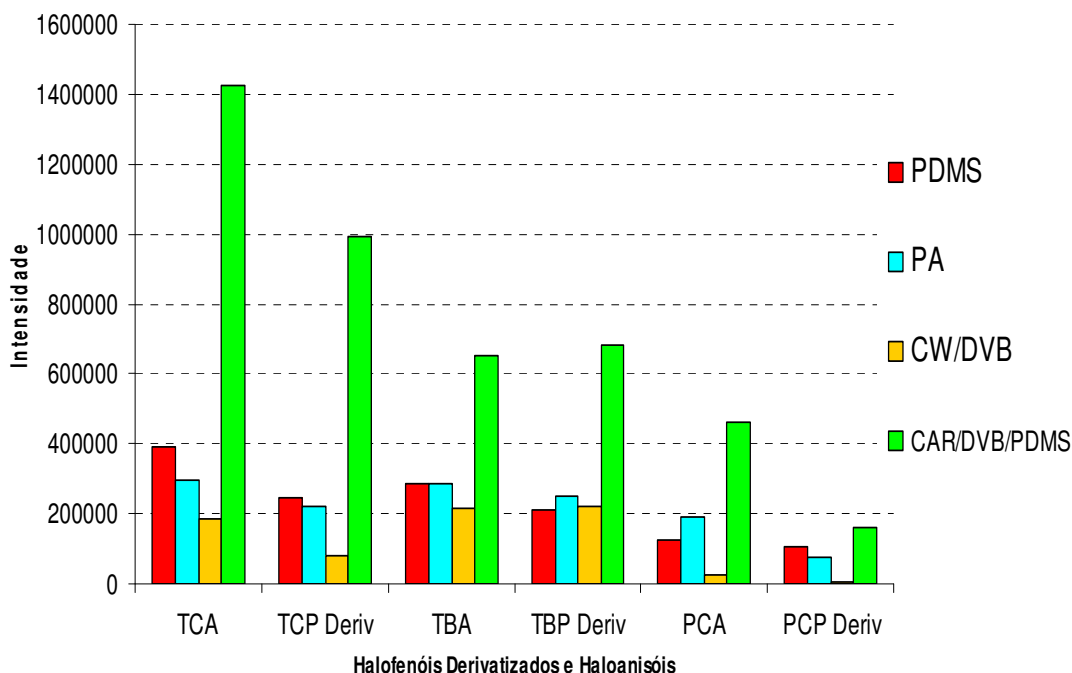


Figura 7 - Estudo comparativo para a seleção da melhor fibra na extração simultânea dos compostos alvo

De acordo com este estudo a fibra de CAR/PDMS/DVB, a qual incorpora DVB, favorece a extração de compostos aromáticos devido as interações π (7). De acordo com Malleret, a fibra de CW/DVB apresentaria bons resultados na extração dos halofenóis. Como os halofenóis no nosso estudo foram derivatizados e transformados em halofenil acetatos, estes não foram extraídos eficientemente pela fibra de CW/DVB.

4.4 CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR

O KHCO_3 atua como catalisador na reação de derivatização conforme descrito anteriormente. O catalisador deve estar em quantidade suficiente apenas para completar a reação. De acordo com a Figura 8 vemos que o excesso de catalisador prejudica a reação

devido ao equilíbrio que é deslocado para os reagentes, provocado pelo excesso de OH^- . Este excesso desloca a formação de halofenil acetatos para halofenóis. Como mostrado nesta figura, a melhor concentração de catalisador foi de 50 mg em 25 mL de amostra, ou seja $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

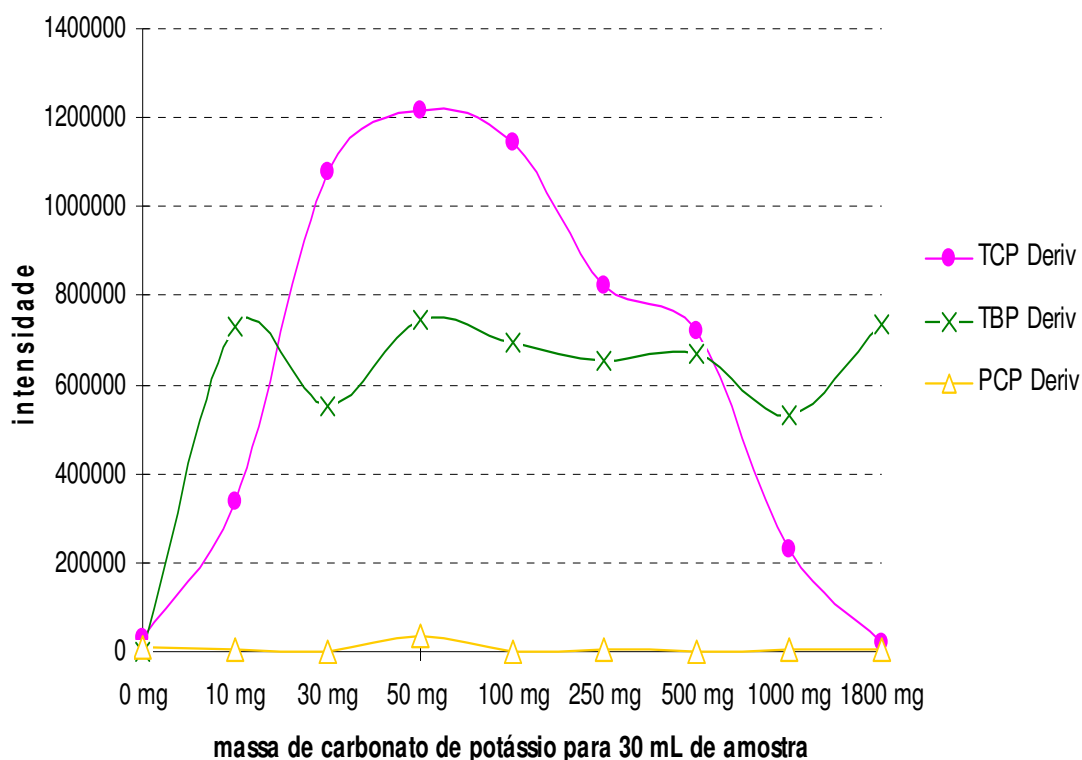


Figura 8 - Estudo a adição de catalisador para a reação de derivatização dos halofenóis em meio básico proporcionado pelo carbonato ácido de potássio, produzindo os halofenil acetatos.

4.5 MELHOR VOLUME NA EXTRAÇÃO DIRETA

O volume tem importância fundamental na análise por SPME. Em nosso estudo, o frasco utilizado tem volume fixo de 40 mL. Uma diminuição no volume de líquido dentro do frasco aumenta o volume do headspace e, conseqüentemente, o contrário também é verdadeiro. Mantendo-se a concentração da amostra fixa, menores volumes de líquido possuem massas menores de analitos, e maiores volumes possuem massas maiores. A importância do volume líquido está relacionada com a quantidade de analitos presentes neste volume no equilíbrio.

O melhor volume escolhido foi de 30 mL, visto que neste volume a massa de analito é maior do que nos volumes de 25, 20 e 15 mL; como pode ser observado na Figura 9.

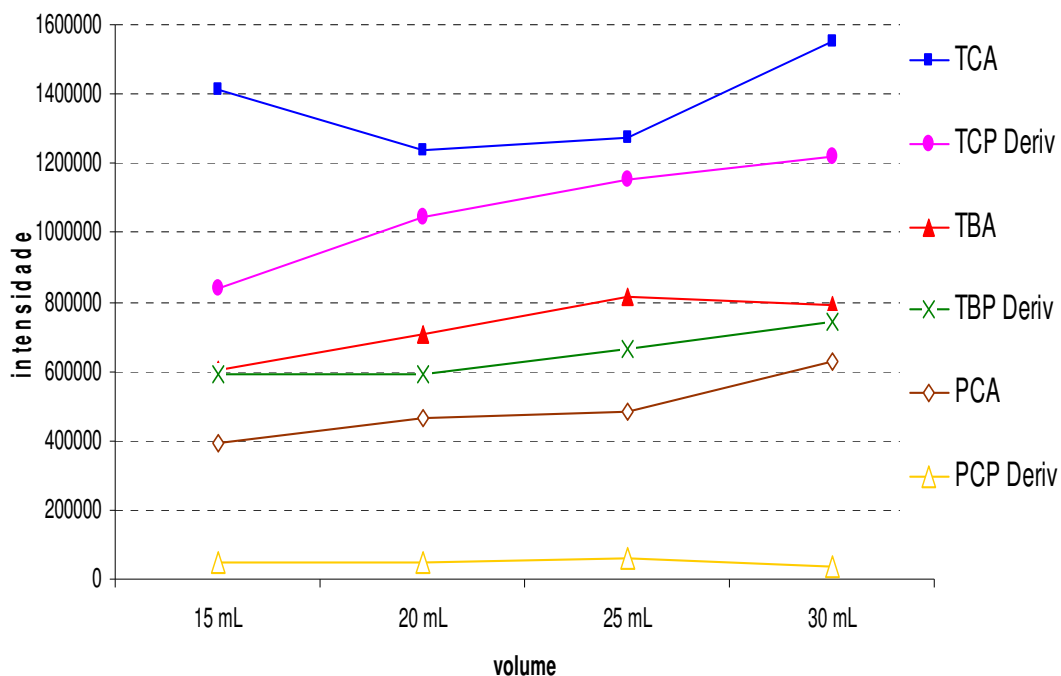


Figura 9 - Estudo comparativo na escolha do melhor volume para extração dos analitos na forma direta.

4.6 MELHOR TEMPO DE EXTRAÇÃO

O tempo de extração dos compostos é uma das etapas mais importantes do processo de pré-concentração dos analitos, sendo geralmente uma das etapas determinantes do experimento. Durante o tempo de extração pode ser encontrada uma região de equilíbrio, quando os analitos chegam a uma condição em que não se aumenta a quantidade de compostos extraídos pela fibra com o aumento do tempo extração.

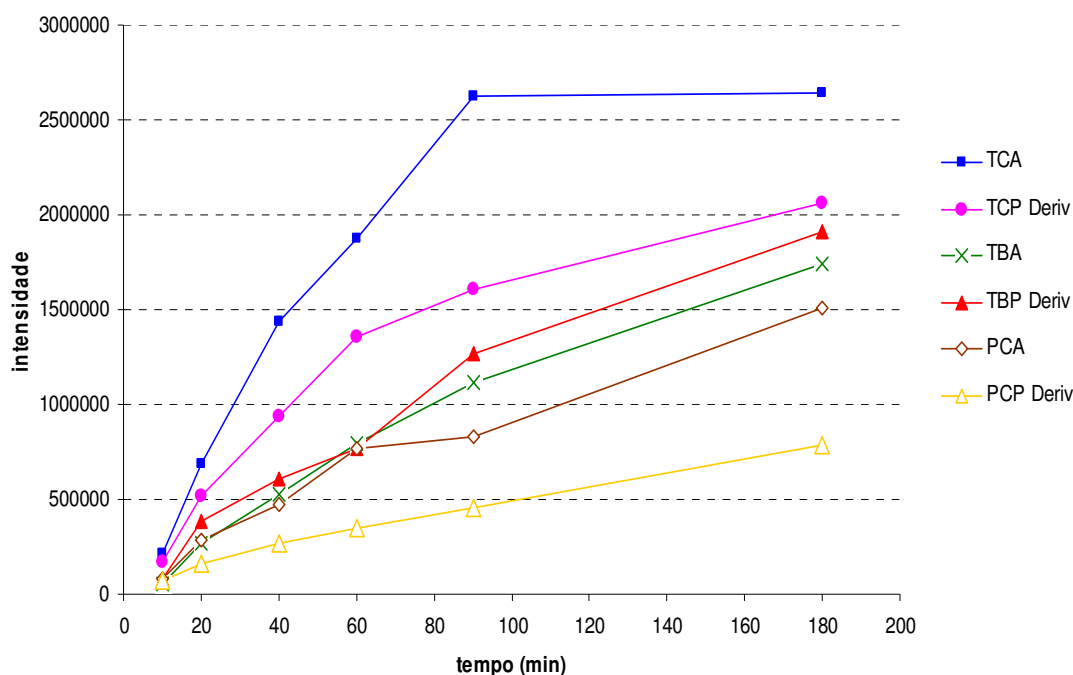


Figura 10 - Estudo da variação do tempo de extração pela quantidade de analitos extraída pela fibra

O tempo de extração para o TCA torna-se constante depois de 90 minutos como mostra a figura 10. Nos outros compostos temos um aumento gradual da concentração dos compostos na fibra com o aumento do tempo. O tempo de extração escolhido foi de 60 minutos, visto que o número de análises executáveis em um mesmo tempo é consideravelmente diminuído quando o tempo de extração aumenta. Contudo, o equilíbrio deveria ser alcançado em um determinado tempo de extração; como compromisso com o tempo de corrida, foi escolhido o tempo de extração de 60 minutos.

4.7 EFEITO DA ADIÇÃO DE SAL NO *HEADSPACE*

A adição de NaCl na amostra líquida favorece a passagem dos compostos para o *headspace* da amostra. Quando o NaCl é dissolvido em água, ele diminui a capacidade da água em solvatar os analitos, forçando-os a entrar em equilíbrio com o *headspace* da amostra. O aumento da força iônica diminui a solubilidade de moléculas neutras em água, forçando a passagem destas para a fibra. (7) A figura 11 ilustra o efeito de *salting out* sobre o processo de extração.

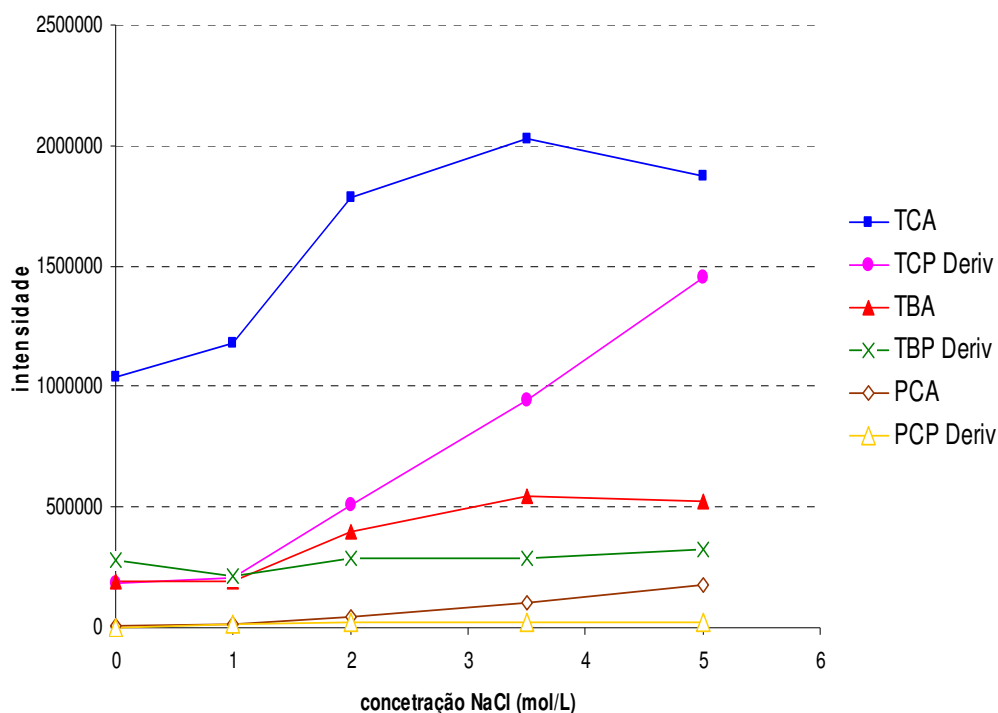


Figura 11 - Quadro ilustrando o perfil de concentração dos analitos na fibra com a adição de NaCl de 0,0 M até a saturação em 5,0 M

Com o aumento da concentração de NaCl, aumenta a concentração de compostos na fibra. Assim, concentração de NaCl definida, foi a saturação em 5,0 M.

4.8 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA PARA EXTRAÇÃO NO *HEADSPACE*

O aumento da temperatura também tem influência direta na quantidade de analitos extraídos pela fibra. Quando a temperatura é elevada, os compostos são forçados a ir para o *headspace* da amostra. Assim, juntamente com a adição de NaCl, os compostos tornam-se mais disponíveis para interagir com a fibra. A Figura 12 ilustra este estudo.

A influência da temperatura da amostra para os analitos em estudo, utilizando SPME, foi testada a 25 °C e de 40 para 80 °C, com incrementos de 10 °C. Com o aumento da temperatura até 50 °C, todos os compostos tiveram extrações consideráveis, contudo, acima de 60 °C observou-se perda de haloanisóis. Estes compostos são mais voláteis, e a conseqüentemente a análise destes é mais eficiente. Com o intuito de aumentar a extração para os halofenil acetatos, a temperatura de 65 °C foi escolhida, como compromisso entre a abundância destes compostos e dos haloanisóis na fibra.

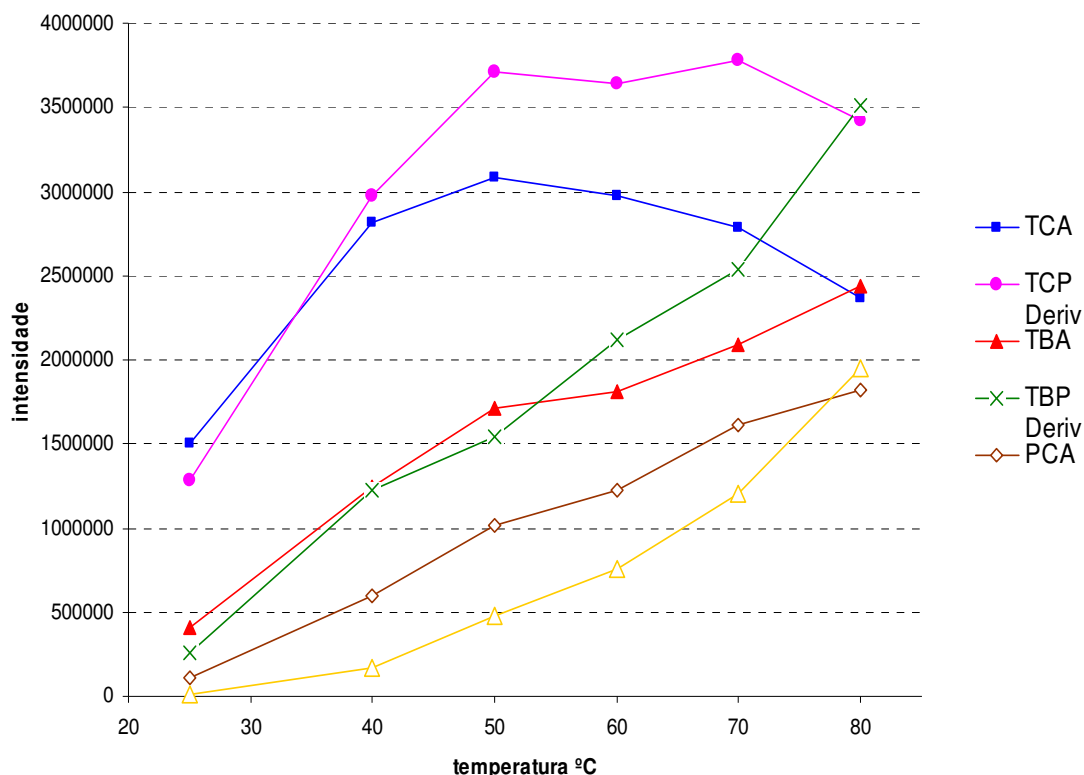


Figura 12 - Quadro indicativo da variação de compostos extraídos com o aumento da temperatura

4.9 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Os compostos alvo, a serem detectados na nossa pesquisa, estão nas matrizes de papel em níveis que variam de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, conseqüentemente a metodologia desenvolvida e otimizada deve ser sensível o suficiente para detectar os compostos nos níveis requeridos. As limitações do método para a detecção dos compostos em níveis abaixo de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ estão relacionadas com o detector utilizado no experimento, que não é sensível para compostos organoclorados. Malleret e colaboradores analisam quatro dos compostos na nossa lista utilizando um detector por captura de elétrons (ECD), o qual é sensível para compostos organoclorados, atingindo limites de detecção abaixo de 0.3 ng L^{-1} , com repetibilidade satisfatória (RSD da ordem de 4 a 8 % em concentrações de 10 a 100 ng L^{-1}). Em 1 ng L^{-1} os valores de RSD estavam em torno de 10 a 20 %, ainda satisfatórios para uma concentração tão baixa. A Tabela 1 apresenta os dados das curvas de calibração obtidas pela metodologia analítica otimizada em nosso trabalho. A Tabela 2 apresenta alguns parâmetros analíticos de

mérito da metodologia desenvolvida para determinação dos halofenóis e haloanisóis neste estudo.

Tabela 1 - Valores da curva de calibração dos compostos alvo

Composto	Faixa de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação da Reta	Coefficiente de correlação
TCA	1 a 100	$y = 8208,2x - 12450$	0,9984
TCP Deriv	1 a 100	$y = 10451x - 45341$	0,9929
TBA	1 a 500	$y = 5049,6x - 31905$	0,9978
TBP Deriv	5 a 500	$y = 4291,3x - 41050$	0,9936
PCA	5 a 500	$y = 5135,2x - 38408$	0,9931
PCP Deriv	10 a 500	$y = 1171,1x - 9575$	0,9954

Tabela 2 - Parâmetros analíticos de mérito obtidos para cada um dos compostos da curva de calibração

Composto	Limite de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de Quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)
TCA	0,1	0,3
TCP Deriv	0,1	0,2
TBA	0,1	0,4
TBP Deriv	0,2	0,5
PCA	0,1	0,4
PCP Deriv	0,6	1,9

Os limites de detecção encontrados e os limites de quantificação estão na faixa dos valores esperados, visto que estamos trabalhando com um detector menos sensível para os compostos de interesse. Entretanto, estes valores são aceitáveis para a quantificação de halofenóis e haloanisóis em papel Kraft. Assim, o desempenho da metodologia analítica utilizando a fibra de SPME para análise dos compostos é eficiente e tem a capacidade de pré-concentrar a amostra em limites abaixo dos limites esperados para as amostras de papel.

4.10 RESULTADO DA ANÁLISE DA AMOSTRA DE PAPEL KRAFT RECICLADO

Os resultados obtidos em uma análise de papel mostram dois dos compostos da nossa lista, o TCP e o TBA. Os níveis encontrados estão abaixo do limite de quantificação do método, não sendo assim possível determinar a faixa de concentração dos compostos, sendo este resultados apenas qualitativos. A figura 13 ilustra um cromatograma obtido pela extração dos analitos do papel. Os picos referentes ao TCP Deriv e ao TBA estão indicados pelas setas,

estes correspondem aos tempos de retenção dos compostos obtidos no estudo do tempo de retenção.

Não foi possível quantificar os compostos encontrados devido ao fato de que eles estão abaixo da faixa de concentração utilizada para a construção da curva de calibração. Porém, isto não significa que os compostos estão presentes na amostra de papel em limites inferiores ao indicados na tabela 2, devido ao fato de que a extração em amostras de papel ainda precisa ser otimizada. Este estudo não foi concluído devido a uma limitação de tempo no desenvolvimento da metodologia analítica.

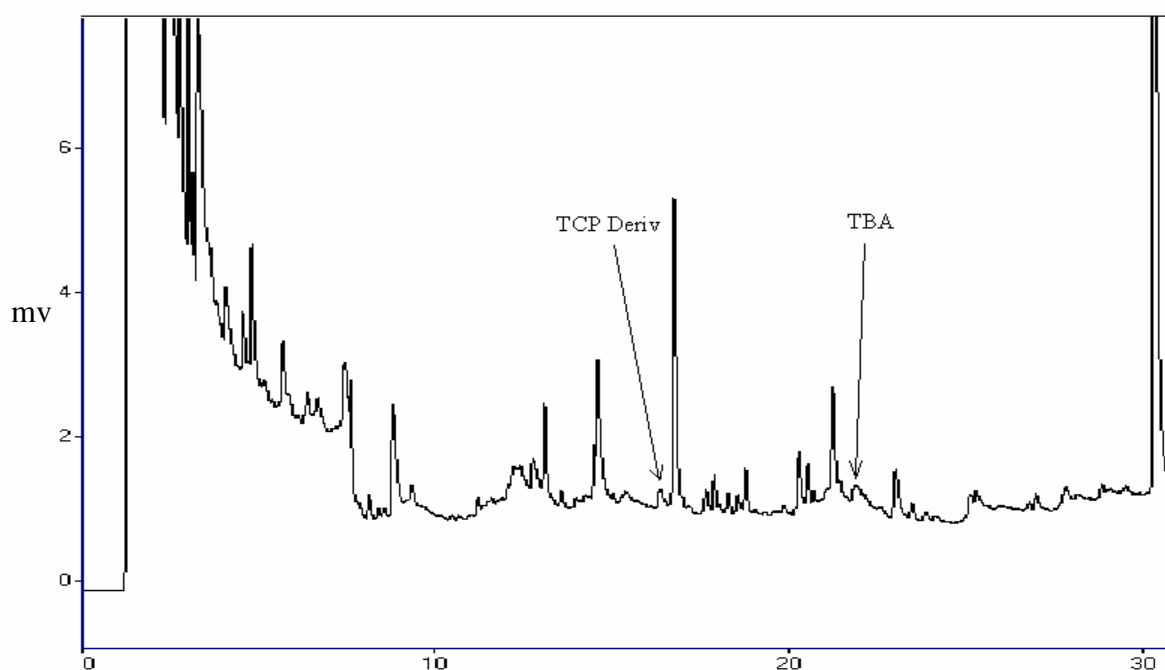


Figura 13 - Cromatograma obtido da extração dos analitos de uma amostra de papel, onde é possível identificar os compostos TCP-Deriv e TBA

A presença destes compostos no papel é uma indicação de que mesmo com o rígido controle interno na Celulose Irani S/A quanto à entrada destes elementos no processo, ainda são encontrados remanescentes em papéis reciclados.

A principal preocupação da indústria quanto à presença destes compostos no papel, é o fato que os mesmos causam odor no produto final mesmo quando estão presentes em níveis muito baixos da ordem de partes por bilhão.

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento da metodologia para a determinação de halofenóis e haloanisóis por HS-SPME-GC-FID foi executado, demonstrando eficiência nos testes realizados e resultados obtidos. Os limites detectados para amostras aquosas são satisfatórios e atenderão às necessidades para determinação de halofenóis e haloanisóis em amostras comerciais de papel. Para um estudo criterioso, deveremos reduzir os limites de detecção com a utilização de um detector sensível para halogênios.

A determinação qualitativa dos compostos em papel foi realizada mesmo sem a otimização de todos os parâmetros que governam este procedimento, mostrando que a técnica é eficiente para a detecção dos compostos em amostras de papel em níveis baixos.

A determinação quantitativa dos compostos-alvo em papel não foi atingida devido a uma limitação de tempo. Porém, tendo o conhecimento do comportamento destes compostos em água, em breve deveremos determinar estes contaminantes em amostras de papel, fornecendo assim os dados estatísticos necessários para a conclusão do trabalho.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 TESTES EM PAPEL

A primeira etapa para a determinação de halofenóis e haloanisóis em amostras de papel está desenvolvida, esta etapa é a determinação das condições de extração e condições cromatográficas em amostras aquosas, sem a interferência de efeitos da matriz. A segunda etapa no desenvolvimento do nosso trabalho será a transferência dos compostos presentes em matrizes de papel para a água. Este será um trabalho rigoroso, que envolve testes em amostras de papel, onde é necessário otimizar diversas variáveis envolvidas. O teste em papel descrito neste relatório teve o intuito de verificar a possibilidade da análise neste tipo de matriz, mostrando-se eficiente.

Para a determinação dos compostos-alvo em papel, parâmetros estatísticos como reprodutibilidade e exatidão dos testes devem ser determinados. Ainda é necessário realizar estudos no sistema de transferência dos analitos da amostra para a água. Os principais estudos a serem realizados são o estudo da adição de um co-solvente, variação no pH e adição de anidrido acético.

6.2 DECOMPOSIÇÃO FOTOQUÍMICA DOS HALOFENÓIS E HALOANISÓIS

Os fenóis e seus derivativos estão presentes no meio ambiente como uma consequência do uso doméstico destes materiais e das suas aplicações industriais. Estes compostos foram introduzidos no solo ou na água devido à sua intensa aplicação como fungicidas, inceticidas e herbicidas como já foi comentado anteriormente. A contaminação do ambiente e águas por estes compostos representa um sério problema, muitos deles são altamente tóxicos. Transformações biológicas são freqüentemente um caminho para degradação destes compostos. Contudo, a fotoquímica constitui uma alternativa para esta degradação (11).

Para remover os contaminantes de amostras de papel, vários estudos podem ser executados, entre eles o estudo da degradação de halofenóis por irradiação de luz. Boule e colaboradores apresentam algumas reações de fenóis com a luz, que são dadas na seqüência.

6.2.1 DEHALOGENAÇÃO

Como regra geral, a fotólise direta de halofenóis em água, resulta em uma clivagem heterolítica da ligação C-X, e HX é formado. A natureza dos compostos orgânicos formados é altamente dependente da posição dos halogênios no anel aromático.

A excitação de 2-halofenóis em meio neutro ou ácido, produz ciclopentadieno e pirocatecol. Na figura 14 apresentamos os produtos da reação de 2-halofenóis na presença de luz.

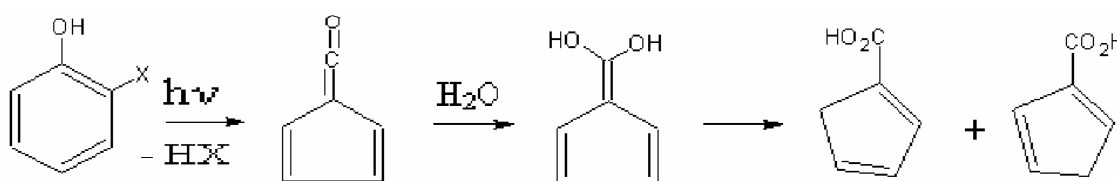


Figura 14 - Fototransformação de 2-halofenóis em ácido ciclopentadieno carboxílico com formação de HX, onde X representa Flúor, Cloro, Bromo e Iodo.

Muitos produtos podem ser formados da irradiação do 4-clorofenol, muitos deles são ainda desconhecidos, os mecanismos das reações para estas transformações continuam não esclarecidos. A distribuição dos produtos depende das condições experimentais. Na ausência de oxigênio, hidroquinona e 5-cloro-2,4'-dihidroxibifenil são formados; na presença de oxigênio, p-benzoquinona é o maior produto, mas a formação de 5-cloro-2,4'-dihidroxibifenil também é observada. Na figura 15 observamos a formação de produtos na decomposição fotoquímica do 4-clorofenol, com a formação de uma bifenila.

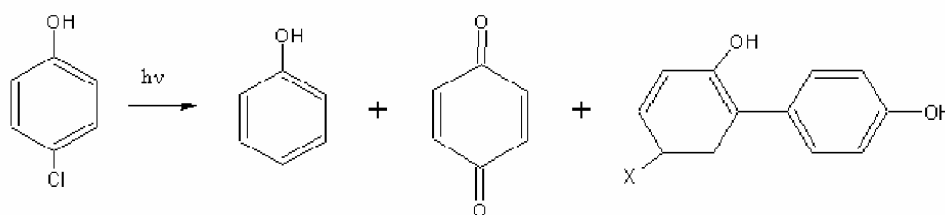


Figura 15 - Produtos da reação do 4-clorofenol com a luz na presença de água, oxigênio e álcool

O rendimento da fotólise de fenóis polihalogenados diminui com o aumento do número de halogênios no anel aromático. A irradiação do PCP com a luz solar ou lâmpadas de Ultra-Violeta resulta em uma rápida degradação em pH = 7,3. A total degradação do PCP sob a luz solar é atingida após aproximadamente 20 horas de irradiação. Já foi relatado na literatura científica, que a irradiação do PCP em água, produz compostos extremamente

tóxicos, como dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos policlorados. A figura 16 mostra os vários produtos da decomposição do PCP na presença de luz.

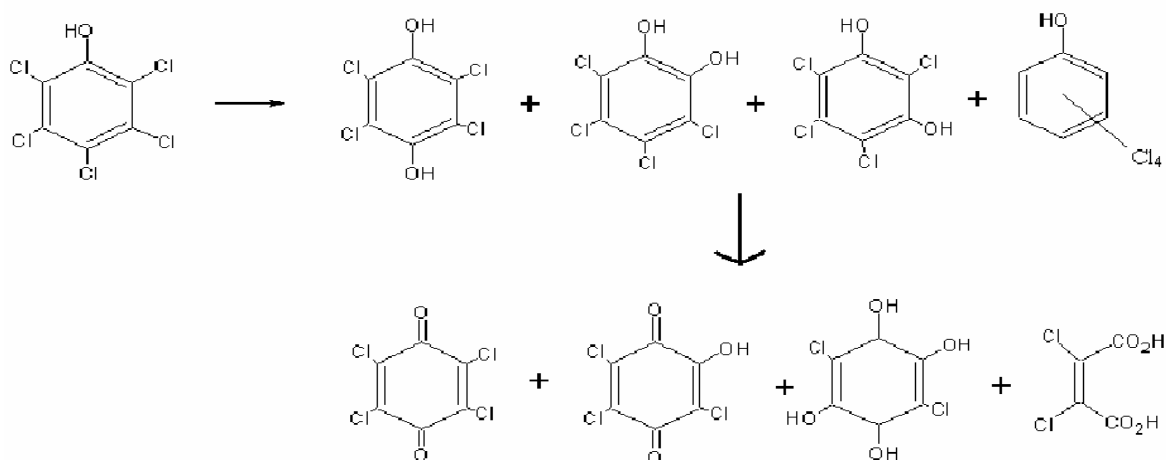


Figura 16 - Alguns produtos da fototransformação do PCP

Para destruir alguns halofenóis como, 1,3,5-trihalobenzenos, experimentos irradiando comprimentos de onda da faixa de 250 a 350 nm com máximos em 300 nm foram já executados, nestes casos, os produtos hidroxilados foram obtidos.

Os haloanisóis quando irradiados, também sofrem fototransformação por clivagem das ligações C-X e O-CH₃.

A possibilidade de degradação de halofenóis por luz já foi demonstrada em vários estudos, estes compostos se mostram fotoquimicamente ativos.

O conhecimento dos produtos formados pela decomposição de halofenóis e haloanióis pela luz é extremamente importante, visto que existe a possibilidade de formação de produtos mais tóxicos do que os próprios halofenóis e haloanisóis. (11)

O objetivo de apresentar os produtos e a viabilidade da decomposição fotoquímica dos halofenóis está relacionado com o estudo da degradação destes compostos por via fotoquímica em laboratório na presença de luz. A intenção é realizar os testes qualificando a eficiência da decomposição dos contaminantes por luz UV, analisando o resultado de amostras irradiadas por luz UV, pela técnica de SPME-GC-ECD. Conseqüentemente, um estudo pode ser elaborado em escala industrial para a decomposição destes compostos via fotoquímica em papéis. Ainda deve ser avaliada a toxicidade dos produtos formados.

7 REFERÊNCIAS

- (1) Ribeiro A.; Neves M.H.; Almeida M.F.; Alves A.; Santos L. - *Direct Determination of Chlorophenols in Landfill Leachates by Solid-Phase Micro-extraction - Gas Chromatography - Mass Spectrometry* - *Journal of Chromatography A*, 975, (2002) 267-274
- (2) Suihko, M.-L.; Skyttä, E.; - *A study of the microflora of some recycled fibre pulps, boards and kitchen rolls* – *Journal of Applied Microbiology*, 1997, **83**, 199-207
- (3) Mottram, D.S.; - *Chemical tainting of foods* – *International Journal of Food Science and Technology*, 1998, **33**, 19-29
- (4) Rodríguez, I.; Llompart, M.P.; Cela, R. – *Solid Phase Extraction of Phenols* – *Journal of Chromatography A*, 885, (2000) 291-304
- (5) Whitfield, F.B.; - *Microbiology of food taints* - *International Journal of Food Science and Technology*, 1998, **33**, 31-51
- (6) Whitfield, F.B.; Hill, J.L.; Shaw K.J.; - *2,4,6-Tribromoanisole: a potential cause of mustiness in packaged food* – *Journal of Agric. Food Chemistry*, 1997, **45**, 889-893
- (7) Malleret, L.; Dugay, J. Auguste Bruchet, Marie-Claire Hennion - *Simultaneous determination of Earthy-Musty odorous haloanisoles and their corresponding halophenols in water samples using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with electron-capture detection* - *Journal of Chromatography A* 999 (2003), 135-144
- (8) Buchholz, K.; Pawliszyn, J.; - *Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols* – *Analytical Chemistry*, 1994, **66**, 160-167
- (9) Lee, M.R.; Yeh, Y.C.; Hsiang, W.S.; Hwang, B.H.; - *Solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil* – *Journal of Chromatography A*, 806 (1998) 317-324
- (10) Caramão, E.B.; Peralba, M.C.R.; Oliveira, E.O.; - *Solid phase extraction applied to chlorinated phenolics present in the effluent from a pulp mill* – *Journal of Separation Science*, 2002, **25**, 356-360
- (11) Boule, P. – *The Handbook of Environmental Chemistry – Reaction and Processes, Volume 2, Part L*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999